

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-79945

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月24日

G 11 B 7/24
B 41 M 5/26

A-8421-5D
X-7265-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 光記録用薄膜

⑯ 特 願 昭62-236224

⑰ 出 願 昭62(1987)9月22日

⑱ 発 明 者 土 井 一 郎 静岡県富士市蛟島2番地の1 旭化成工業株式会社内
⑲ 発 明 者 森 本 勲 静岡県富士市蛟島2番地の1 旭化成工業株式会社内
⑲ 発 明 者 森 晃 一 静岡県富士市蛟島2番地の1 旭化成工業株式会社内
⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
㉑ 代 理 人 弁理士 阿 形 明

明 細 書

1. 発明の名称 光記録用薄膜

2. 特許請求の範囲

1 基板上に設けられ、光ビームの照射により誘起される相変化に伴う光学定数変化を利用して情報の記録、再生を行う光記録用薄膜において、該光記録用薄膜が構成元素として、少なくともBi、Ge及びTeの3元素を含み、かつこれらの3元素の原子比が $(\text{Bi}_{1.00}\text{Ge}_{0.00}\text{Te}_{0.00})$ 、 $(\text{Bi}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}\text{Te}_{0.00})$ 及び $(\text{Bi}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}\text{Te}_{0.00})$ を頂点とする三角座標において、 $\text{A}(\text{Bi}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}\text{Te}_{0.00})$ 、 $\text{B}(\text{Bi}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}\text{Te}_{0.00})$ 、 $\text{C}(\text{Bi}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}\text{Te}_{0.00})$ 、 $\text{D}(\text{Bi}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}\text{Te}_{0.00})$ 、 $\text{E}(\text{Bi}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}\text{Te}_{0.00})$ 及び $\text{F}(\text{Bi}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}\text{Te}_{0.00})$ の各点を順次線分で結んだ多角形より内側の領域で表わされる範囲にあることを特徴とする光記録用薄膜。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、新規な光記録用薄膜に関するもので

ある。さらに詳しくいえば、本発明は、レーザー光、電子線などの光ビームの照射により、誘起される相変化に伴う光学定数の変化を利用して情報を高速、高密度に記録、再生及び消去しうる光記録用薄膜に関するものである。

従来の技術

従来、相変化による光学定数変化を利用した光記録用薄膜としては、種々の組成を有するもの、例えばGe-Te系合金の非晶質-結晶転移を利用したものとしては、光学定数変化が大きく、単層膜でも十分なコントラストが得られるという長所を有し、これを主成分とする光記録媒体や(特開昭60-157894号公報)、Ge-Te系にSn、Sb、Teなどの元素を添加した系が知られている(特開昭61-157887号公報、同62-157886号公報)。また、これらの系から成る光記録用薄膜では、組成を適当に選べば、いったん記録した情報を書き換えることができることも知られている。

しかしながら、このようなGe-Te系光記録用薄膜においては、Ge-Te合金の組成を、一般式 $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$

($0 < x < 1$)で表わした場合、 $x \geq 0.5$ では該合金の融点が高く、光記録用薄膜に相変化を起こさせるのに高いパワーを必要とし、その結果、記録感度の低下をもたらす上に、情報の書き換えを繰り返した場合、膜や基板の熱変形により、記録、再生に支障をきたすという欠点がある。

一方、 $x < 0.5$ の組成範囲では、非晶質から結晶に至る前に、エネルギー的に両者の中間にある準安定相が生成しやすいが、この相は非晶質相により透過率が高く、反射率が低くなるのを免れない(以下、この相を白化相と呼ぶ)。該白化相は、結晶相とは光学定数変化の符号が逆であるが、光ビームなどを繰り返し照射すると、徐々に安定な結晶相に転移する傾向があり、いったん記録した情報の書き換えなど、同一個所に繰り返し光ビームが照射される場合、種々のトラブルを生じる。このような好ましくない白化相を出現させずに、1回のビーム照射で結晶相を形成させることは、一応可能ではあるが、この場合、長パルスのビームを必要とし、非実用的である。

-3-

らの3元素の原子比が $(\text{Bi}_{1.00}\text{Ge}_0\text{Te}_{1.00})$ 、 $(\text{Bi}_0\text{Ge}_{1.00}\text{Te}_0)$ 及び $(\text{Bi}_0\text{Ge}_0\text{Te}_{1.00})$ を頂点とする三角座標において、 $A(\text{Bi}_0\text{Ge}_{0.5}\text{Te}_{0.5})$ 、 $B(\text{Bi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{Te}_0)$ 、 $C(\text{Bi}_{0.5}\text{Ge}_0\text{Te}_{0.5})$ 、 $D(\text{Bi}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}\text{Te}_0)$ 、 $E(\text{Bi}_{0.75}\text{Ge}_0\text{Te}_{0.25})$ 及び $F(\text{Bi}_0\text{Ge}_{0.25}\text{Te}_{0.75})$ の各点を順次線分で結んだ多角形より内側の領域で表わされる範囲にあることを特徴とする光記録用薄膜を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の光記録用薄膜は、Ge-Te系合金に少なくともBiを添加したものから成っており、かつこれらの3元素の原子比が、添付図面で示す三角座標において、 $A(\text{Bi}_0\text{Ge}_{0.5}\text{Te}_{0.5})$ 、 $B(\text{Bi}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{Te}_0)$ 、 $C(\text{Bi}_{0.5}\text{Ge}_0\text{Te}_{0.5})$ 、 $D(\text{Bi}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}\text{Te}_0)$ 、 $E(\text{Bi}_{0.75}\text{Ge}_0\text{Te}_{0.25})$ 及び $F(\text{Bi}_0\text{Ge}_{0.25}\text{Te}_{0.75})$ の各点を順次線分で結んだ多角形より内側の領域で表わされる範囲にあることが必要である。該原子比がこの範囲を逸脱するものでは、本発明の目的が十分に達成されない。

前記Biは、融点が 271°C と低いため、合金の融点

発明が解決しようとする問題点

本発明は、このようなGe-Te系の光記録用薄膜が有する欠点を克服し、該Ge-Te系薄膜が本来もつ高コントラストの長所を保持したまま、高感度かつ高速に、情報を記録、再生及び消去しうる光記録用薄膜を提供することを目的となされたものである。

問題点を解決するための手段

本発明者らは、前記の好ましい性質を有する光記録用薄膜を開発するために鋭意研究を重ねた結果、構成元素として少なくともBi、Ge及びTeの3元素を含み、かつこれらの元素の原子比が特定の範囲にある光記録用薄膜がその目的に適合しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、基板上に設けられ光ビームの照射により誘起される相変化に伴う光学定数変化を利用して情報の記録、再生を行う光記録用薄膜において、該光記録用薄膜が構成元素として少なくともBi、Ge及びTeの3元素を含み、かつこれ

-4-

を低下させて、相変化温度を下げるのに寄与しているものと考えられる。したがって、Biに代わってGa、In、Tl、Seなどの低融点元素を添加しても同様な効果が期待できるはずであるが、Bi以外の元素はそれぞれ次に示す欠点を有している。

すなわち、GeやInを添加すると、前記白化相の生成をむしろ促進し、高速記録の妨げとなるし、Seは単体の蒸気圧が高く、記録時に昇華して膜変形を起こしやすく、またTlは人体に対して極めて有毒であり、安全性の点で問題がある。

一方、前記の白化相の生成を抑えるには微量のBiで十分である。GeやInと、Biとでこのような大きな違いがあるのは、両者の電子配置の相異によるものと考えられる。白化相のような準安定相の場合、安定な結晶と異なり不對電子が存在していると考えられ、このような状態にGa、InのようなIII族元素とBiのようなV族元素を添加した場合を比較すると、前者においては、添加元素がGeと置換した場合、電子が1個不足するため、不對電子と対を作ることができないが、後者では逆に電子が

1個余るため、不対電子と対を作って安定化しうる。

このような理由から、添加元素としてBiが最適であるが、Ge-Te-Bi合金において、GeとTeとの原子比が1:1から大幅にはずれることは、コントラストや記録速度の点で好ましくなく、また、GeとTeとの原子比が1:1近傍にあっても、Biの添加量が合金全体に対する原子数基準で、30%以上になると十分なコントラストが得られない。したがって、GeとTeとの原子比が1:1近傍の組成で、Biの添加量を合金全体に対する原子数基準で30%未満に抑制することが望ましい。

また、該光記録用薄膜が本発明の組成範囲にあれば、いったん結晶化させた薄膜を高パワーのビームにより融点まで加熱することにより、再び非晶質化することができ、かつこの操作は繰り返し実現することが可能であるので、いったん記録した情報を容易に書き換えることができる。このような書き換え可能な光記録用薄膜として用いる場合、予め膜全面を結晶化し、非晶質状態を記録状

態にするのが望ましい。この際、初期の結晶化には直接加熱による方法のほかに、紫外線照射などの方法も用いることができるが、基板がプラスチックである場合には、熱変形しやすいので、別の方法、例えばガスレーザー照射やXeフラッシュなどの方法を用いるのが好ましい。また、基板としてガラス基板を用いてもよいが、この場合、記録感度が低下するので、基板と薄膜との間に熱伝導率の低下地層を設けることが望ましい。

本発明の光記録用薄膜として、Bi、Ge及びTeの3元素のみから成るものを用いるだけで、実用的には十分であるが、必要に応じ他の元素を含有させることもできる。

本発明の光記録用薄膜の形成方法については特に制限はなく、公知の方法、例えば蒸着、共蒸着、フラッシュ蒸着、スパッタリング、反応性スパッタリング、イオンブレーティングなどの方法を用いることができる。該薄膜の最適膜厚は、その組成により異なるが、通常300~1500Åの範囲で十分なコントラストが得られる。

-7-

本発明の光記録用薄膜は、単層であっても記録媒体として十分なコントラストを有するが、必要に応じ、反射層を積層して干渉効果によりコントラストを大きくすることができるし、また、酸化などの経時変化を防ぐために、該光記録用薄膜の少なくとも一方の側に、酸化物、窒化物、硫化物あるいはこれらの混合物から成る保護層を設けることもできる。これらの反射層や保護層は、該光記録用薄膜と同様、公知の手段によって形成することができる。

本発明の光記録用薄膜が設けられる基板としては、例えばガラス板やガラス板上に光硬化性樹脂層を設けたもの、あるいはポリカーボネート、アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレンなどのプラスチック基板、アルミニウム合金などの金属板などが用いられる。

発明の効果

本発明の光記録用薄膜は、構成元素として少なくともBi、Ge及びTeの3元素を含み、かつこれらの元素の原子比が特定の範囲にある合金から成る

ものであって、高感度、高コントラストを有し、光記録媒体として、情報を高速、高密度に記録、再生及び消去することができる。

実施例

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

予め洗浄した平滑なポリカーボネート基板(外径130mm)に、Bi、Ge、Te合金薄膜を1000Åの厚さに共蒸着した。Bi、Geは抵抗加熱、Teは電子ビーム加熱を用い、それぞれ独立の蒸着源から一定のレートで蒸発させ、かつ基板を回転させて均一な組成の薄膜が得られるようにした。比較例としてBiの代りにGe及びTeを用いて同一の方法で蒸着したものも用意した。これを波長830nmの半導体レーザーに対峙するように固定し、パワーを4.0mWに固定していろいろなパルス幅のレーザー光を照射したときの反射率変化を、0.175mWの読み出し用レーザー光でモニターしたところ、第2図に示すよ

-8-

うな特製を得た。図中、縦軸のコントラストは、初期反射率 R_0 に対するパルス光照射後の反射率 R の比 R/R_0 であり、(I)は $\text{Bi}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{Te}_{0.95}$ 、(II)は $\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{Te}_{0.95}$ 、(III)は $\text{In}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{Te}_{0.95}$ の系をそれぞれ示す。Biを添加した系ではコントラストが1.5に達し、かつパルス幅 $0.2\mu\text{s} \sim 0.75\mu\text{s}$ の範囲ではほぼ一定のコントラストを示す。これは $0.2\mu\text{s}$ 以下の照射時間で結晶化が完了していることを示すものであり、高速記録に適している。これに対しGaあるいはInを添加した系ではコントラストが小さいのみならず、パルス幅によりその大きさが変化している。パルス照射部分を光学顕微鏡で観察したところ、照射部分の周縁部に結晶相とは異なる、透過率の高い相が認められた。Ga、Inを添加した系でコントラストが小さく、特に1.0より小となっているのはこの相に起因している。このようにGaあるいはInを添加した系はコントラスト的に不利であり、しかも高速記録に不適である。

実施例2

-11-

830nm 、パルス幅 $0.2\mu\text{s}$ 、パワー 6.0mW のレーザーパルスを照射し、反射率変化を測定した。連続光で結晶化させた状態の反射率 R_0 に対するパルス光照射後の反射率 R の比 R/R_0 は、いずれの組成においても $R/R_0 < 1.0$ となっており、いったん結晶化した薄膜が非晶質化しているものと考えられる。この結晶 \rightarrow 非晶質の変化は繰り返し実現できるので、いったん記録した情報を書き換えるのに利用できる。特に非晶質から結晶への変化は $0.2\mu\text{s}$ 、 1.5mW のレーザーパルスで実現できるので、記録と同様、消去も高速かつ高感度である。

なお、Bi添加量が20%以上では、いったん結晶化後非晶質化したときのコントラストが小さい。したがって、書き換え可能な光記録用薄膜として用いる場合、第1図の斜線を付した領域のうち、Biの割合が原子数基準で20%未満の範囲にあるのがより好ましい。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の光記録用薄膜の組成範囲を示す三角座標図、第2図は実施例及び比較例の光記

次に実施例1の成膜方法において、各蒸着源のレートを変えて組成を変化させ、パワー 1.0mW で記録を行ったときの必要照射時間とコントラストを測定したところ、第3図に示す結果を得た。図中(I)は合金全体に対するBiの比率が原子数基準で10%の場合の必要照射時間及びコントラスト、(II)は同じく20%の場合の必要照射時間及びコントラストを示す。横軸はGeとTeの比であって、 $\text{Ge}/(\text{Ge}+\text{Te})$ で表わしてある。 $\text{Ge}:\text{Te}$ 原子比 $=1:1$ を中心に広い組成範囲で $0.25\mu\text{s}$ 以下の高速記録が可能である。コントラストはGe、Te、Biのいずれが過剰であっても低下する。特にBiの割合が原子数基準で30%以上になるとコントラストはほとんどとれなくなった。したがって、Biの添加率は30%未満とするのが好ましい。記録時間 $0.25\mu\text{s}$ 以下、コントラスト1.1以上の組成範囲が第1図の斜線を付した領域である。

実施例3

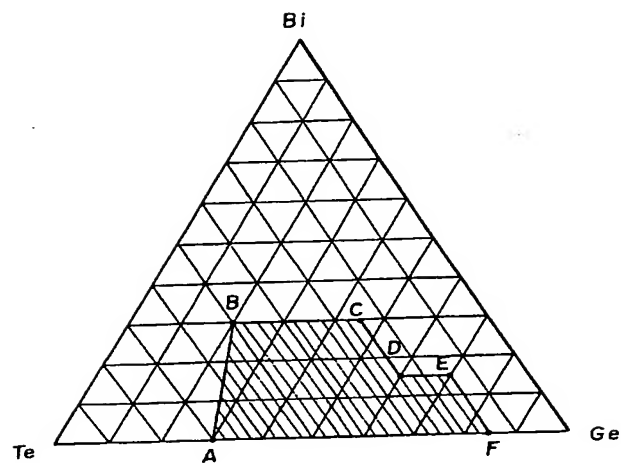
実施例2の光記録用薄膜を予め波長 830nm 、パワー 0.80mW の連続光で結晶化させた。次に波長

-12-

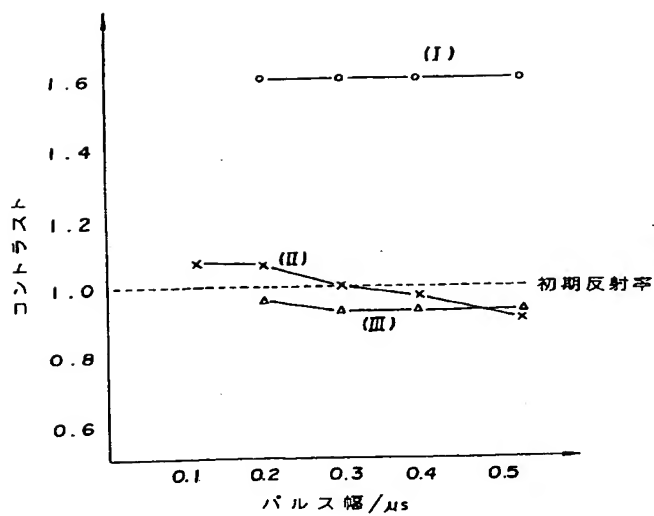
録用薄膜におけるレーザー光のパルス幅とコントラストとの関係を示すグラフ、第3図はBiの含有量が異なる本発明の光記録用薄膜における、 $\text{Ge}/(\text{Ge}+\text{Te})$ 比と必要照射時間及びコントラストとの関係を示すグラフである。

特許出願人 旭化成工業株式会社
代理人 阿 形 明

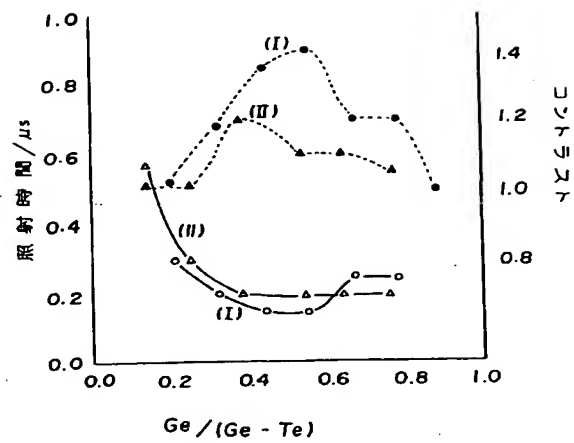
第 1 図



第 2 図



第 3 図



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-079945

(43)Date of publication of application : 24.03.1989

(51)Int.Cl.

G11B 7/24
B41M 5/26

(21)Application number : 62-236224

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.09.1987

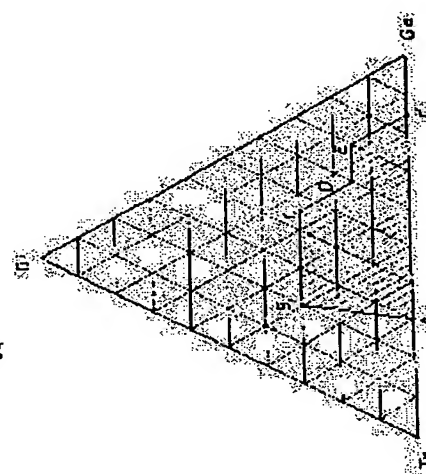
(72)Inventor : DOI ICHIRO
MORIMOTO ISAO
MORI KOICHI

(54) THIN FILM FOR OPTICAL RECORDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To execute recording and reproducing at a high speed with high sensitivity while maintaining the advantage of the high contrast of a thin Ge-Te film and to record, reproduce and to erase information by incorporating three elements of Bi, Ge and Te into a thin film for recording formed on a substrate.

CONSTITUTION: The thin film for optical recording which is capable of recording and reproducing the information by utilizing the change in the optical constant arising from a phase transition induced by projection of a light beam is formed on the substrate. The three elements; Bi, Ge and Te are incorporated as constituting elements into this thin film for optical recording. The atomic ratios of these three elements are confined within the range expressed by the region inner than the polygon connecting the respective points; A(Bi0Ge30Te70), B(Bi30Ge20Te50), C(Bi30Ge45Te25), D(Bi15Ge60Te25), E(Bi15Ge70Te15), and F(Bi0Ge85Te15) successively by segments as the triangular coordinates peaking at Bi100Ge0Te0, Bi0Ge100Te0 and Bi0Ge0Te100.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]